

# 纳米复合永磁 $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{Sn}_x$ ( $x = 0, 0.5$ ) 的 磁化行为与磁黏滞性\*

陈允忠<sup>1)†</sup> 贺淑莉<sup>2)</sup> 张宏伟<sup>1)†</sup> 陈仁杰<sup>1)</sup> 荣传兵<sup>1)</sup> 孙继荣<sup>1)</sup> 沈保根<sup>1)</sup>

1) 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

2) 首都师范大学物理系, 北京 100037)

(2005 年 8 月 10 日收到, 2005 年 9 月 8 日收到修改稿)

用熔体快淬法制备了纳米复合永磁样品  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5$  与  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{Sn}_{0.5}$ , 分析了样品的起始磁化、反磁化过程, 测得样品的总磁化率、可逆磁化率以及样品的磁黏滞性. 结果表明, 两样品在室温下均表现为单一硬磁相磁化行为, 在低温下表现为双相行为, 且由于添加 Sn 后使晶粒均匀化从而导致样品低温下的双相行为为更加明显. 添加 Sn 后引起样品中软磁相含量和软磁相晶粒尺寸的增加, 使磁化反转中可逆磁化部分增多, 且使反磁化形核场降低. 磁黏滞性研究表明, 热激活体积与软磁相晶粒的大小有关.

关键词: 纳米复合永磁, 磁化反转, 磁粘滞

PACC: 7550V, 7560L, 7560E, 7550B

## 1. 引 言

纳米复合稀土永磁材料由相互交换耦合的软磁相和硬磁相组成<sup>[1]</sup>. 由于具有高剩磁、较高的矫顽力、潜在的巨大磁能积以及稀土含量低等优点, 这方面的研究一直是磁学及磁性材料研究的热点之一<sup>[2-8]</sup>. 最近微磁学有限元模拟计算表明, 不存在最佳耦合的软磁相临界尺寸概念, 而硬磁相的织构是进一步提高最大磁能积  $(BH)_{\max}$  的关键<sup>[7]</sup>. 考虑到最大磁能积实验值与理论值的巨大差距, 进一步优化材料的微结构, 从而进一步提高磁性能, 仍是很有必要的<sup>[2,8]</sup>. 最近我们发现低熔点元素 Sn 的添加可有效提高 Pr-Fe-Co-B 系纳米晶双相永磁材料的剩磁及磁能积.

从纳米复合稀土永磁材料的反磁化行为及磁黏滞行为出发, 深入研究反磁化机理, 这为进一步提高永磁材料的性能提供了参考<sup>[9-18]</sup>. 本文主要是对比研究了添加元素 Sn 前后的纳米复合材料  $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_4\text{B}/\alpha(\text{FeCo})$  的反磁化行为及磁黏滞性.

## 2. 实 验

在高纯氩气氛下采用电弧熔炼法制备了  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5$  (样品 A) 和  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{Sn}_{0.5}$  (样品 B) 合金锭. 样品反复熔炼 4 次以上以保证均匀性. 用熔旋快淬法在高纯氩保护下制备了不同辊速下  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5$  与  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{Sn}_{0.5}$  快淬薄带, 铜辊速度为 15.0—22.5 m/s. 制备后薄带宽约 2 mm, 厚约 20  $\mu\text{m}$ . 利用 x 射线衍射 (Cu  $K\alpha$  靶) 检测样品的相组成. 结果表明条带均主要由硬磁相 2:14:1 相及软磁相  $\alpha(\text{FeCo})$  相组成. 透射电子显微镜观察发现, 在辊速为 17.5 m/s 下得到的样品 A 中 2:14:1 相晶粒尺寸约为 40 nm,  $\alpha(\text{Fe,Co})$  晶粒尺寸约为 20 nm, 而在样品 B 中则分别为 30 和 25 nm. 利用最大外场  $\mu_0 H_{\max}$  为 5 T 的超导量子干涉器件 (SQUID) 磁强计进行快淬带的磁性测量. 同时也使用了最大外场  $\mu_0 H_{\max}$  为 2 T 的振动样品磁强计 (VSM), 主要进行室温下磁性测量. 磁场方向与条带样品长轴方向平行, 这样可以减小退磁效应 (本文的实验数据均未做退磁因子修正). 用文献 [10] 中的方法测得了样品的总磁化率  $\chi_{\text{tot}}$ 、可逆磁化率  $\chi_{\text{rev}}$  及磁化强度随时间的变化关系.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10274102) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hwzhang@g203.iphy.ac.cn

### 3. 结果及讨论

在快淬法制备样品中,快淬速度与样品的晶粒尺寸密切相关,从而也影响样品的磁性能.图 1 给出了室温下用 VSM 测得的快淬薄带样品 A 和样品 B 的剩磁  $J_r$  及矫顽力  $H_c$  与辊速  $V$  的关系.从图 1 可以看出,两样品中  $J_r$  与  $H_c$  均先随  $V$  的增加而增大,达到一峰值后又随  $V$  的增加而减小.两样品的最大磁能积  $(BH)_{\max}$  及最大剩磁均在  $V = 17.5$  m/s 下获得,样品 A 的  $(BH)_{\max} = 142.4$  kJ/m<sup>3</sup>,  $J_r = 1.17$  T,在样品 B 的  $(BH)_{\max} = 164$  kJ/m<sup>3</sup>,  $J_r = 1.30$  T.而对于矫顽力,在样品 A 中最大矫顽力  $\mu_0 H_c = 0.59$  T 在  $V = 20$  m/s 下获得,在样品 B 中最大矫顽力  $\mu_0 H_c = 0.50$  T 在  $V = 17.5$  m/s 下获得.低于最佳带速时,样品磁性能较低,这里由于样品中晶粒尺寸过大所致;高于最佳带速时,样品磁性能的降低则是由样品的非晶化造成的.下面我们对辊速为 17.5 m/s 即最佳带速的样品进行详细研究.

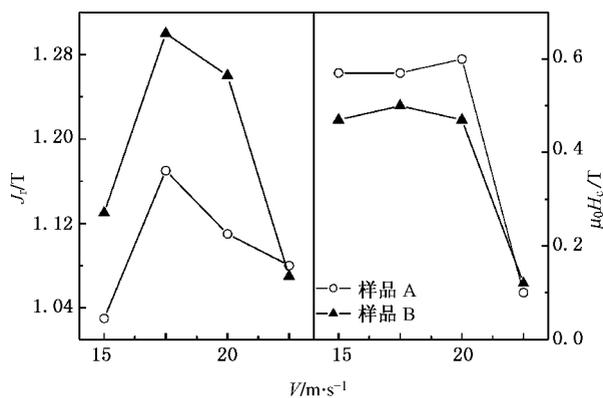


图 1 样品 A 和样品 B 中剩磁和矫顽力随辊速  $V$  的变化

图 2 给出了室温下利用 SQUID 磁强计测得的样品的磁滞回线.从图 2 可以看出,两样品均表现为单一硬磁相磁化行为,说明两样品中都存在较强的晶间交换耦合作用<sup>[1]</sup>.由于样品处于接近磁化饱和的状态,用 SQUID 磁强计测得的剩磁及矫顽力值均略大于用 VSM 测得的数值.例如,样品 A 室温下用 SQUID 磁强计测得的矫顽力  $\mu_0 H_c = 0.60$  T 大于在 VSM 上测得的值 (0.59 T).

图 3 给出了 5 K 下用 SQUID 磁强计测得的样品起始磁化曲线及退磁曲线和相应的起始磁化过程的磁化率  $\chi_i$  及反磁化过程的总磁化率  $\chi_{\text{tot}}$ .从  $\chi_i$  曲线或  $\chi_{\text{tot}}$  曲线上可以明显看出,两样品在 5 K 下表现为

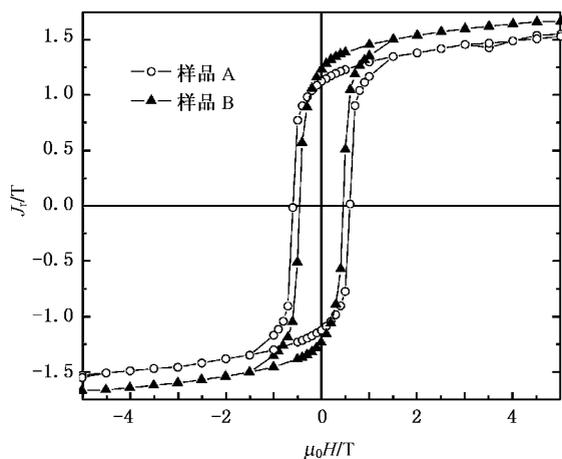


图 2 样品 A 和样品 B 室温下的磁滞回线

双相行为.从起始磁化曲线上可以看出,低温下添加 Sn 的样品 B 的矫顽力机理趋向于形核机制,而无 Sn 样品 A 的硬化机理则主要由畴壁钉扎控制.从图 3 可见,  $\chi_{\text{tot}}$  的第一个峰值对应的磁场为软磁相的交换偏置场  $H_{\text{ex}}$ ,  $\chi_{\text{tot}}$  的第二个峰值对应的磁场为硬磁相的不可逆磁化反转场  $H_{\text{irr}}$ <sup>[6]</sup>.5 K 下退磁曲线上出现两相行为是由于  $H_{\text{ex}}$  明显小于  $H_{\text{irr}}$  的缘故,而室温下的单相行为(见图 2)则是  $H_{\text{ex}}$  不小于  $H_{\text{irr}}$  的体现.比较图 2、图 3 我们可以看出,随温度的降低  $H_{\text{ex}}$  的增加速度要小于  $H_{\text{irr}}$  的增加速度.我们知道,软磁相晶粒尺寸较大时所对应的  $H_{\text{ex}}$  较小,而较小的软磁相晶粒所对应的  $H_{\text{ex}}$  较大.软磁相晶粒大小均匀则  $H_{\text{ex}}$  的分布较窄.由于 Sn 的添加使晶粒大小趋于均匀,所以在样品 B 中有明显的双相行为.在样品 A 中未明显看到  $H_{\text{ex}}$  所对应的峰.我们认为,这是由于样品 A 中晶粒大小不均对应不同的  $H_{\text{ex}}$ ,而不同的  $H_{\text{ex}}$  叠加后不会出现明显的峰值.样品 B 中的  $H_{\text{irr}}$  略小于样品 A 中的对应值,则是由于样品 B 中有较多软磁相的缘故.

为了确定两样品中使硬磁相发生不可逆磁化反转的形核场  $H_n$ ,用 VSM 测定了直流退磁曲线上的不可逆部分.图 4 给出了约化量  $D(H) = [J_r - J_d(H)]/2J_r = -\Delta J_{\text{in}}(H)/2J_r$  与外加磁场  $H$  的关系曲线,其中  $J_d(H)$  为样品在正向饱和再加一反向磁场  $H$  后所得的剩磁,  $J_r$  是样品饱和后的剩磁.形核场可通过将  $\Delta J_{\text{in}}(H)$  对  $H$  求微分或用一维连续磁矩反转模型中的  $\sin\theta$  与  $H_n/\cos\theta$  关系曲线拟合  $\Delta J_{\text{in}}(H)$  曲线所得.我们采用了后一种方法,结果如图 4 所示.在样品 A、样品 B 中,形核场分别为

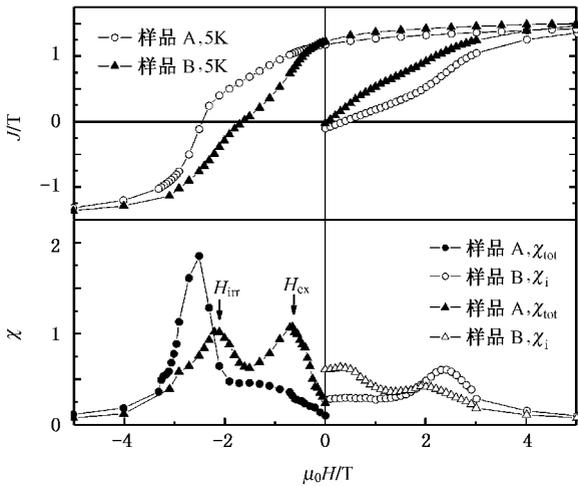


图 3 样品 A 和样品 B 在 5 K 下的起始磁化曲线、退磁曲线及磁化率与外场的关系

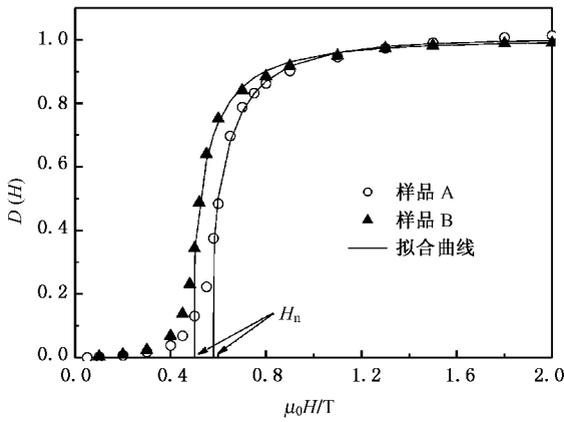


图 4 样品 A 和样品 B 中不可逆磁化部分  $\Delta J_{ir}$  随外场的变化 (拟合曲线为一维连续磁矩反转模型中的  $\sin\theta$  与  $H_n/\cos\theta$  关系曲线<sup>[11]</sup>)

$$\mu_0 H_{nA} = 0.58 \text{ T}, \mu_0 H_{nB} = 0.50 \text{ T}.$$

通常情况下,反磁化形核发生在各向异性较小的晶粒或缺陷处.因此,在纳米晶双相永磁材料中的形核场为软磁相形核场,并且与前面的  $H_{ex}$  是一致的.在退磁曲线表现为单相行为的情况下(如图 2 所示)矫顽力与硬磁相的  $H_{ir}$  是一致的.由此我们可以得出,室温下  $H_{ir}$  略大于  $H_{ex}$ .换言之,反磁化过程中反磁化核在软磁相中率先形成,只有在外磁场不小于  $H_{ir}$  时,反磁化核才能脱钉长大,并导致大部分磁矩的不可逆磁化反转.此外,添加 Sn 的样品 B 的形核场  $H_{nB}$  明显小于不添加 Sn 的样品 A 的  $H_{nA}$ ,这是由于 Sn 的添加引起样品中软磁相晶粒尺寸增加的缘故.

图 5 给出了两样品中可逆磁化部分  $\Delta J_{rev}$  随外

场的变化情况,可以看出在两样品中  $\Delta J_{rev}$  都在形核场附近达到最大值.而且添加 Sn 后样品 B 的  $\Delta J_{rev}$  值更大一些,这也进一步说明添加 Sn 后样品的软磁相增多.

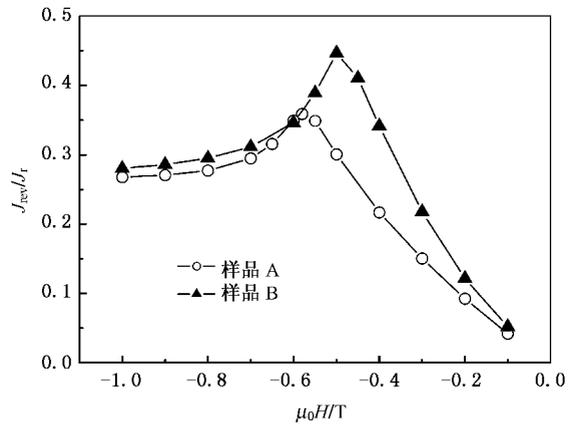


图 5 样品 A 和样品 B 中可逆磁化部分  $\Delta J_{rev}$  随外场的变化曲线

图 6(a) 给出了室温下两样品退磁曲线上的总磁化率  $\chi_{tot}$  及可逆磁化率  $\chi_{rev}$  随外场的变化曲线.由图 6(a) 可见,两样品中的  $\chi_{tot}$  均在矫顽力附近出现单一的最大值,且  $\chi_{rev}$  起初随外场变化不明显,而当外场接近内禀矫顽力时则迅速降低,这与同类双相永磁材料的报道相似<sup>[14,19]</sup>.同时,从图 6(a) 还可以看到,由于 Sn 的添加使得样品中软磁相增多且其晶粒均匀,从而使样品 B 中的  $\chi_{tot}$ 、 $\chi_{rev}$  值均大于样品 A 中的对应值.值得一提的是,对于不可逆磁化率  $\chi_{ir} = \chi_{tot} - \chi_{rev}$  (由于两样品中  $\chi_{tot} \gg \chi_{rev}$ , 我们取  $\chi_{ir} \approx \chi_{tot}$ ) 添加 Sn 的样品 B 中  $\chi_{irB} = 15.5$  明显大于样品 A 的  $\chi_{irA} = 13.5$ ,说明在添加 Sn 的样品中,由于晶粒大小的均匀性使更多硬磁相晶粒的磁矩在矫顽力附近发生不可逆反转.

磁黏滞行为即磁化强度随时间的变化满足下列对数关系:

$$M(t) = M_0 - S \ln t, \quad (1)$$

式中,  $S$  为磁黏滞系数,  $t$  为时间,  $M_0$  为常数.

通常这种弛豫过程是由激活能  $E$  存在一个分布  $f(E)$  造成的.热涨落场  $H_f$  可表达为

$$H_f = k_B T / v M_s = S / \chi_{ir}, \quad (2)$$

式中,  $M_s$  为自发磁化强度,  $k_B T$  为玻尔兹曼能,  $v$  为热激活体积,  $\chi_{ir}$  为不可逆磁化率.

我们可以由 (1) 式得到  $S = -dM/d \ln t$ , 图 6(b) 给出了室温下两样品的  $S$  随外磁场变化的关系.从

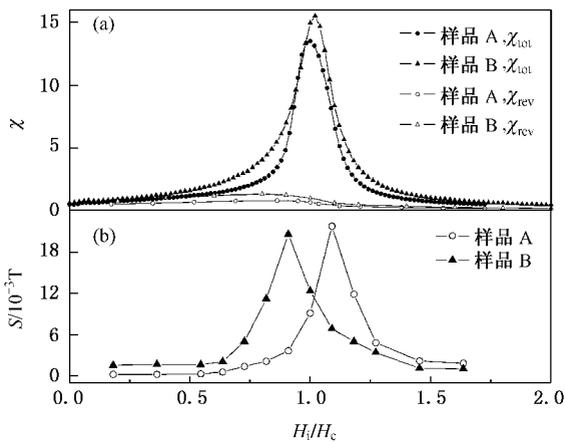


图 6 样品 A 和样品 B 的室温下总磁化率  $\chi_{tot}$  和可逆磁化率  $\chi_{rev}$  随外场的变化 (a) 及磁黏滞系数  $S$  随外场的变化 (b)

图 (b) 可以看出, 两样品中  $S$  值均在矫顽力附近出现极大值且变化规律与  $\chi_{tot}$  曲线相似. 两样品中的  $S_{max}$  均约为  $2.1 \times 10^{-2} \text{T}$ , 与同类样品中报道值接近<sup>[14]</sup>.  $S$  的峰值基本相同说明  $(E_0)$  相近, 即激活能为  $25k_B T$  的基元数相近. 但样品 B 的  $S_{max}$  对应的磁场明显小于样品 A 的对应值, 说明  $\text{Sn}$  加入后使样品的不可逆反转场降低, 这与前面的结果一致.

热涨落场  $H_f$  是磁黏滞过程中的一个重要动力学参数<sup>[11]</sup>, 由 (2) 式可得样品 A 和样品 B 的热涨落场分别为  $0.0017$  和  $0.0016 \text{T}$ , 与以往报道值<sup>[14]</sup> 相近, 且均低于烧结  $\text{NdFeB}$  磁体的结果<sup>[20]</sup>. 由 (2) 式我们还可以计算出样品 A 和样品 B 中的热激活体积  $v$

$= (k_B T \chi_{irr}) / (SM_s)$ , 分别为  $1.99 \times 10^{-24}$  和  $2.12 \times 10^{-24} \text{m}^3$ , 略大于以往关于同类磁体的报道值<sup>[18, 21]</sup>. 由此我们可以看出, 添加  $\text{Sn}$  后样品中热激活体积略有增加. 将热激活体积按球形假设, 其等效直径为  $16 \text{nm}$ , 与软磁相晶粒尺寸相当. 这说明软磁相的反磁化形核是不可逆的. Street 等<sup>[9]</sup> 指出, 畴壁钉扎机制下样品中热激活体积与畴壁在热激活下移动所扫过的体积有关, 这说明热激活发生在软磁相晶粒的磁化反转情况下. 在  $\text{Sn}$  添加的样品中, 热激活体积略有增加, 这与添加  $\text{Sn}$  后引起的软磁相晶粒尺寸略有增加是一致的.

## 4. 结 论

对比分析了纳米晶双相永磁  $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_4\text{B}/\alpha-(\text{FeCo})$  系样品  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5$  和  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{Sn}_{0.5}$  的起始磁化、反磁化过程及样品的磁黏滞性. 结果表明, 两样品在室温下均表现为单一硬磁相磁化行为, 在低温下表现为双相行为, 且添加  $\text{Sn}$  后使晶粒均匀化从而使样品低温下的双相行为更加明显. 反磁化过程是先在软磁相晶粒处反磁化形核, 然后反磁化核脱钉长大. 由于添加  $\text{Sn}$  后引起样品中软磁相晶粒尺寸增加和硬磁相晶粒尺寸的降低, 导致硬磁相的不可逆磁化反转场降低. 磁黏滞性研究表明, 热激活体积与软磁相晶粒的大小相当,  $\text{Sn}$  的添加使热激活体积略有增加.

[1] Kneller E F, Hawig R 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3588  
 [2] Hadjipanayis G C 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 373  
 [3] Betancourt J I, Davies H A 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **246** 6  
 [4] Skomski R, Coey J M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15812  
 [5] Fischer R, Kronmüller H 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7284  
 [6] Zhang H W, Zhao T Y, Rong C B et al 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **267** 224  
 [7] Zhang H W, Rong C B, Zhang S Y et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4347 (in Chinese) [张宏伟, 荣传兵, 张绍英等 2004 物理学报 **53** 4347]  
 [8] Zhang X Y, Guan Y, Zhang J W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1966  
 [9] Street R, Day R K, Dunlop J B 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **69** 106  
 [10] Feutrill E H, McCormick P G et al 1996 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 2320

[11] Wohlfarth E P 1984 *J. Phys. F* **14** L155  
 [12] Shen B G, Ding J, Gu B X et al 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **92** 53  
 [13] Zhang H W, Zhang S Y, Shen B G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8642  
 [14] Zhang H W, Zhang W Y, Yan A R et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S211 (in Chinese) [张宏伟, 张文勇, 阎阿儒等 1999 物理学报 **48** S211]  
 [15] Zhang H W, Zhang S Y, Shen B G et al 2001 *Chin. Phys. Lett.* **10** 1169  
 [16] Zhang S Y, Zhang H W, Shen B G 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1410  
 [17] Zhang S Y, Zhang H W, Zhang P et al 2000 *Chin. Phys. Lett.* **9** 541  
 [18] Zhang H W, Rong C B, Zhang J et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 722 (in Chinese) [张宏伟, 荣传兵, 张健等 2003 物理学报 **52** 722]

- [ 19 ] Zhang H W , Rong C B , Zhang J *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 184436  
 [ 21 ] Chang H W , Chang W C , Pang Z Y *et al* 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **279** 149
- [ 20 ] Givord D , Lienard A , Tenaud P *et al* 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **67** L281

## Magnetization behavior and magnetic viscosity in nanocomposite $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{Sn}_x$ ( $x = 0, 0.5$ ) ribbons<sup>\*</sup>

Chen Yun-Zhong<sup>1,2)</sup> He Shu-Li<sup>2)</sup> Zhang Hong-Wei<sup>1)†</sup> Chen Ren-Jie<sup>1)</sup> Rong Chuan-Bing<sup>1)</sup>  
 Sun Ji-Rong<sup>1)</sup> Shen Bao-Gen<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

<sup>2</sup> *Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China*

( Received 10 August 2005 ; revised manuscript received 8 September 2005 )

### Abstract

Nanocomposite  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5$  and  $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{Sn}_{0.5}$  ribbons were directly prepared by melt-spinning. Measurements of reversible and irreversible magnetization and magnetic viscosity were performed on the ribbons. It is found that the demagnetization curves of the both samples show a single hard phase behavior at room temperature, while a two-phase behavior at low temperature. The sample with Sn addition, because of its more homogeneous microstructure, shows a more obvious two-phase behavior than the Sn free one at low temperature. Furthermore, the increase of the volume fraction and grain sizes of the soft phase, in the Sn-doped ribbons, increases the portions of reversible magnetization and decreases the nucleation field  $H_n$ . The investigation of the magnetic viscosity shows that the activation volume is related to the grain sizes of the soft phase.

**Keywords** : nanocomposite permanent magnets, magnetization reversal, magnetic viscosity

**PACC** : 7550V, 7560L, 7560E, 7550B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10274102 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : hwzhang@g203.iphy.ac.cn